

W00/77114 A1

[Note: Names, addresses, company names and brand names are translated in the most common manner. Japanese language does not have singular or plural words unless otherwise specified by a numeral prefix or a general form of plurality suffix.]

(54) Title:

Pressure-Sensitive Adhesive Tape For Temporary Fixing of Parts

(57) Abstract:

An adhesive tape for temporary fixing of parts, which is provided with an adhesive agent layer on one side or on both sides of a substrate material film. The adhesive agent layer is formed from an adhesive agent composition material that contains a pressure-sensitive adhesive agent and a polymer having crystallizable side chains. The polymer with crystallizable side chains is obtained from a monomer mixture comprising approximately 40 weight % ~ approximately 70 weight % of alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate in which each alkyl radical has from 1 to 6 carbon atoms, approximately 2 weight % ~ approximately 10 weight % of carboxy radical containing ethylenic unsaturated monomer, and approximately 20 weight % ~ approximately 50 weight % of alkyl ester acrylate and/or alkyl ester methacrylate where the alkyl radical has at least 16 carbons or more, and also the weight average molecular weight of the above polymer is approximately 3,000 ~ approximately 25,000. The adhesive tape has good adhesive properties relative to parts at low temperatures and because of that at low temperatures, a part can be temporarily fixed to the pressure-sensitive adhesive tape and be processed (for example, cut) or transferred in this state. Then, the part can be easily separated from the pressure-sensitive adhesive tape by heating the tape to a certain temperature or above.

Detailed Description

Adhesive Tape For Temporary Fixing of Parts

Technological Field

The present invention is an invention about an adhesive tape for temporary fixing of parts that is advantageously used in the fields of electronic parts, semiconductor wafers, liquid crystals etc., and especially, it is about an adhesive tape for temporary fixing of parts that is advantageously used in the cutting processing of ceramic electronic parts like laminated layer ceramic condensers, laminated layer ceramic inductors, resistor devices, ferrites, sensor elements, thermistors, varistors, piezoelectric ceramics etc.

Technological Background

For example, the laminated layer ceramic condensers are manufactured according to the following technological process.

The ceramic powder slurry is spread thinly by using a doctor blade and a ceramic sheet is formed, numerous electrodes are applied onto the front surface of the above ceramic sheet, and after that a number of these generated sheets are layer laminated and unified as one body, and the raw laminated layer body is formed. After that, the above laminated layer body is temporarily heat adhered and after that by using a dicer or a guillotine blade, etc., cutting instrument, the laminated layer body is cut in the longitudinal and the transverse direction, and a number of ceramic laminated layer body chips are formed. Then, these chips (also called waaku) are sintered, and on the ends of the obtained chips the external part electrodes are formed.

In the above described technological process whereby the laminated layer body is unified as one body and the technological process whereby the laminated layer body is cut and the raw chips are formed, by using an adhesive tape the raw sheet is temporarily fixed on a support used for fixing the sheet, and it is cut and after that it is necessary that the waaku be separated from the adhesive tape of the supporting surface. At the time of this separation, it is necessary that the adhesive force (tackiness) between the waaku and the adhesive tape be decreased, however in the case when the adhesive force is not sufficiently decreased, the following problems are generated.

- (1) Because of the fact that the laminated layer body itself is not a sintered body the adhesion between the laminated layers is not sufficient. Because of that at the time when the chips are separated from the surface of the adhesive tape, if the adhesive force of the adhesive tape is too strong a separation between the layers of the laminated layer body occurs.
- (2) Even in the case when there no separation between the layers occurs, the adhesive agent layer produces soiling as a soiling material is adhered to the bottom surface of the chip, and in the case when the chips are transferred to the subsequent technological processes, blocking occurs and also the residual soiling material is sintered and by that because of the sintering of organic matter, this becomes a source of voids and cracks.

According to the above described, a detrimental effect is caused on the reliability and the yields of the manufactured products.

Then, according to the previous technology, for example, as disclosed in the Japanese patent report Number Hei-Sei 6-79812, an adhesive tape is used that contains a heat foaming type adhesive agent layer. In the adhesive agent layer of this adhesive tape a foaming agent is mixed, and the laminated layer body is cut and after that heated and by that the by the action of the above foaming agent, the contact area with the waaku is

decreased, and it is possible to easily separate the waaku from the surface of the adhesive tape.

However, the foaming temperature of this adhesive tape is high and because of that at the time of the heating of the adhesive tape the binder that is inside the laminated layer body generates vapors and the waaku is soiled, and because of the fact that the binder is vaporized prior to the temporary sintering, it is said that there is the drawback point that the laminated layer body does not have the predetermined strength, and also, there are cases when there is a decrease of the adhesive force because of variability in the foaming, and it is said that there are unfavorable conditions where there is no separation of the waaku from the adhesive tape.

Invention Description

The adhesive tape for temporary fixing of parts according to the present invention is an adhesive tape for temporary fixing of parts where an adhesive agent layer is provided on one side or on both sides of a substrate film, where the adhesive agent layer is formed from an adhesive agent composition material that contains a pressure-sensitive adhesive agent and a polymer having crystallizable side chains. The polymer with crystallizable side chains is obtained from a monomer mixture comprising approximately 40 weight % ~ approximately 70 weight % of alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate in which each alkyl radical has from 1 to 6 carbon atoms, approximately 2 weight % ~ approximately 10 weight % of carboxy radical containing ethylenic unsaturated monomer, and approximately 20 weight % ~ approximately 50 weight % of alkyl ester acrylate and/or alkyl ester methacrylate where the alkyl radical has at least 16 carbons or more, and also the weight average molecular weight of the above polymer is approximately 3,000 ~ approximately 25,000. The adhesive tape has good adhesive properties relative to parts at low temperatures and because of that at low temperatures, a part can be temporarily fixed to the pressure-sensitive adhesive tape and be processed (for example, cut) or transferred in this state. Then, the part can be easily separated from the pressure-sensitive adhesive tape by heating the tape to a certain temperature or above.

In the case when an adhesive agent layer is provided on both sides of the substrate film, as the pressure sensitive adhesive agent forming the second adhesive agent layer, for example, the following materials are used: natural rubber adhesive agent, synthetic rubber agent, styrene/butadiene latex base adhesive agent, block copolymer material type thermoplastic rubber, butyl rubber, polyisobutylene, acrylic adhesive agent, vinyl ether copolymer material adhesive composition material.

According to one practical embodiment state, the above described adhesive agent composition material contains in the range of approximately 1 weight % ~ approximately 30 weight % of polymer that has crystallizable side chains relative to the above adhesive agent composition material.

According to one practical embodiment state the above described adhesive agent composition material has such properties that it is easily removed from the parts at approximately 350C or higher.

According to one practical embodiment state, the above-described polymer with crystallizable side chains has a melting point that is within a narrow range from approximately 350C.

According to one practical embodiment state, the above described adhesive agent composition material has an adhesive strength relative to stainless steel plate at the time when it is heated to approximately 350C or higher, that is approximately 10% or less of the adhesive strength relative to a stainless steel plate at a temperature of 230C, or it is approximately no more than 10 g/26 mm or less.

The adhesive tape at low temperatures has good adhesive properties relative to the parts and because of that at low temperatures the parts are fixed onto the adhesive tape, and it is possible to be processed (for example, cut) and transferred. Then, at the time when the parts are separated from the adhesive tape, by heating the adhesive tape to above a certain temperature, the parts can be easily separated from the adhesive tape.

Namely, the adhesive properties of the adhesive agent composition that forms the structure of the adhesive tape are extremely sensitive relative to the temperature, and if the temperature is slightly changed from any set temperature, the relationship between the crystalline and the non-crystalline phase of the polymer is reversibly changed, and by that the adhesive properties relative to the parts are significantly changed.

Consequently, for example, in the case when it is used as an adhesive tape for ceramic electronic parts, the ceramic electronic parts raw sheet is adhered to the adhesive tape and it is cut processed and after that the above tape is heated and the adhesive properties relative to this ceramic electronic parts raw sheet are significantly reduced and by that the chips (ceramic electronic parts) can be easily separated from the tape.

Especially, according to the present invention, the residue adhered onto the parts after the separation of the parts from the adhesive tape is small, and because of that it is appropriate as an adhesive tape used in the technological processes for the manufacturing of ceramic electronic parts like laminated layer ceramic condensers, laminated layer ceramic inductors, resistor devices, ferrites, sensor elements, thermistors, varistors, piezoelectric ceramics etc.

According to the present invention, by only changing the temperature of the temporary adhesion tape it is possible to adjust the adhesive properties relative to the parts, and because of that, for example, it is possible that at the time of the temporary fixing of the ceramic electronic parts sheet, the adhesive properties are large, and at the time of the removal of the waaku, only by heating, it is possible to be removed, and also, there is no soiling of the waaku, and because of that it is possible to improve the reliability of the ceramic electronic parts.

Best Condition of the Practical Embodiment of the Present Invention

(Substrate Material Film)

As the substrate material film used in the temporary adhesive tape according to the present invention, it is possible to use sheets from polyethylene, polypropylene, polyester, polyamide, polycarbonate, ethylene vinyl acetate copolymer material, ethylene ethyl acrylate copolymer material, ethylene polypropylene copolymer material, polyvinyl acetate etc., synthetic resin film single layer bodies or the materials obtained by the layer lamination of these, where the thickness is approximately 5 microns ~ approximately 500 microns, etc. In order to improve the adhesive properties of the surface of the substrate material film relative to the adhesive agent layer, it is also a good option if electrical corona discharge treatment, plasma treatment, blasting treatment, chemical etching treatment, primer treatment etc., are conducted.

At least on one surface side of this substrate material film an adhesive agent layer with a structure formed from the adhesive agent composition material explained below, is layer laminated.

Regarding the above adhesive agent composition material, it is obtained from a polymer material that has a melting point occurring within a narrow range of approximately 350C and that has crystallizable side chains, and from a pressure sensitive adhesive agent. This adhesive agent composition material, is a material that has the characteristics that at temperature T1, shows good adhesive properties relative to parts (for example, ceramic electronic parts) and other materials subject to adhesion, and by heating to a temperature T2 that is approximately 150C or more higher than this temperature T1, the adhesive properties relative to the above parts and other materials subject to the adhesion, are significantly decreased.

(Pressure Sensitive Adhesive Agent)

As the pressure sensitive adhesive agent that is contained in the above described adhesive agent composition material, for example, the following below materials can be used: natural rubber adhesive agent, styrene/butadiene latex base adhesive agent, ABA block copolymer type thermoplastic rubber (A represents a thermoplastic polystyrene end block, B represents polyisoprene, polybutadiene or poly (ethylene/butylenes) etc., rubber intermediate blocks), butyl rubber, polyisobutylene, polyacrylate, and vinyl acetate/acrylic ester copolymer etc., acrylic type adhesive agents, polyvinyl methyl ether, polyvinyl ethyl ether, and polyvinyl isobutyl ether, etc., vinyl ether type copolymer materials.

Especially, by the use of acrylic type pressure sensitive adhesive agent, because of its mutual effect with the polymer, at a predetermined temperature the polymer is well dispersed and the adhesive properties are demonstrated and together with that by heating at or above a predetermined temperature the polymer demonstrated good release properties. Regarding preferred acrylic type pressure sensitive adhesive agents, they are formed from ethyl hexyl acrylate, hydroxy ethyl acrylate etc., and for example, the copolymer material obtained from 80 ~ 95 weight parts of 2-ethyl hexyl acrylate, and 5 ~ 20 weight parts of 2-hydroxy ethyl acrylate, can be used.

(Polymer with crystallizable side chains)

As the polymer with crystallizable side chains that is contained in the adhesive agent composition material materials that have melting points that occur within a narrow range around approximately 35°C, are preferably used.

The term "melting point" that is used in the present invention description has the meaning of the temperature where by a certain equilibrium process one specific part of the polymer that is arranged initially in a regular order converts to an irregular state.

According to the one practical implementation state, preferably, the polymer melting point is within the range from approximately 30°C to approximately 100°C, and then more preferably, it is within the range of from approximately 35°C to approximately 65°C. It is preferred that the melting is quick, namely, and that it occurs at a relatively narrow temperature range, namely within a temperature range smaller than approximately 35°C, and preferably, that it occurs over a temperature range that is smaller than approximately 10°C. It is preferable that the polymer crystallization occurs quickly. In relation to this point, a seeding agent, namely, a crystallization catalyst is mixed and introduced into the above polymer material.

After the use, by heating to a temperature that is slightly higher than the temperature when used, it can be separated from the surface of the part. Regarding the heating temperature, usually, it is within the range of approximately 40°C ~ approximately 100°C, and preferably, it is within the range of approximately 40°C ~ approximately 70°C, and then even more preferably, it is within the range of approximately 50°C ~ approximately 70°C.

Regarding the crystallizable side chain possessing polymer material that is contained in the adhesive agent composition material, it is obtained from a monomer mixture comprising approximately 40 weight % ~ approximately 70 weight % of alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate in which each alkyl radical has from 1 to 6 carbon atoms, approximately 2 weight % ~ approximately 10 weight % of carboxy radical containing ethylenic unsaturated monomer, and approximately 20 weight % ~ approximately 50 weight % of alkyl ester acrylate and/or alkyl ester methacrylate where the alkyl radical has at least 16 carbons or more.

As the above described acrylic acid ester and/or methacrylic acid ester that has as a side chain a linear chain alkyl radical that has at least 16 carbons or more ((here below called (meth)acrylates, hexadecyl (meth)acrylate, stearyl (meth)acrylate, docosyl (meth)acrylate, triaconta (meth)acrylate etc., (meth)acrylates that contain linear chain alkyl radicals with 16 ~ 30 carbon atoms, are preferably used.

Here below, the melting points of the polymers with crystallizable side chains that are obtained from monomers that contain linear chain alkyl radicals with 16 ~ 30 carbon atoms, are presented.

Monomer Used	Melting Point (oC)
C16 acrylate	36
C16 methacrylate	26
C18 acrylate	49
C18 methacrylate	39
C20 acrylate	60
C20 methacrylate	50
C22 acrylate	71
C22 methacrylate	62
C30 acrylate	76
C30 methacrylate	68

Also, as the above described (meth)acrylates that contain alkyl radicals with 1 ~ 6 carbon atoms, methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate, butyl (meth)acrylate, isobutyl (meth)acrylate, ta- sha ru – butyl (meth)acrylate, hexyl (meth)acrylate, cyclo hexyl (meth)acrylate, isoamyl (meth)acrylate, etc., are used.

As the carboxyl radical containing ethylenic unsaturated monomer material, for example, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, itaconic acid, maleic acid, fumaric acid, etc., can be used, however, acrylic acid is the especially preferred material.

The (meth)acrylate containing an alkyl radical where the number of the carbon atoms are in the range of 1 ~ 6, which is contained as a structural component in the above polymer that has crystallizable side chains, is contained in an amount that is in the range of approximately 40 weight % ~ approximately 70 weight %, the carboxyl radical containing ethylenic unsaturated monomer material is contained in an amount in the range of approximately 2 weight % ~ approximately 10 weight %, the (meth)acrylate with 16 or more carbon atoms in its alkyl radical is contained in an amount that is in the range of approximately 20 weight % ~ approximately 50 weight %.

Preferably, the (meth)acrylate containing an alkyl radical where the number of the carbon atoms are in the range of 1 ~ 6, which is contained as a structural component in the above polymer that has crystallizable side chains, is contained in an amount that is in the range of approximately 45 weight % ~ approximately 60 weight %, the carboxyl radical containing ethylenic unsaturated monomer material is contained in an amount in the range of approximately 3 weight % ~ approximately 7 weight %, the (meth)acrylate with 18 ~ 30 carbon atoms in its alkyl radical is contained in an amount that is in the range of approximately 35 weight % ~ approximately 50 weight %.

It is preferred that the amount of the polymer with crystallizable side chains in the adhesive agent composition material is within the range from approximately 1 weight % to approximately 30 weight %, and then more preferably, it is within the range of

approximately 5 weight % to approximately 20 weight %. Especially, it is preferred that it is in the range of approximately 5 weight % to approximately 15 weight %. In the case when the above described polymer content is less than 1 weight % inside the adhesive agent composition material, and also when it exceeds 30 weight %, the above described results from the polymer material are not observed.

In the case when the contained amount of the (meth)acrylate whose alkyl radical contains 1 ~ 6 carbon atoms, and that is contained as a structural component inside the crystallizable side chain polymer material, is less than 25 weight %, the residue that is adhered onto the material subject to the adhesion (parts) is large, and on the contrary, in the case when that amount is larger than 70 weight %, there is the trend that the temperature sensitive properties are decreased.

Also, the specific molecular weight of the used crystallizable side chain polymer material is an important factor in determining the temperature variable adhesion and/or adhesion bonding strength of the adhesive agent composition material according to the present invention. Namely, in the case of the low molecular weight crystallizable polymer material, by heating the bonding strength is lost. For example, the coefficient of decrease of the adhesion strength at the time when heated to a temperature of 60°C to the adhesion strength (release strength) at room temperature (23°C), becomes 90 % or higher (described later in the details in the testing conditions of the adhesive strength).

Consequently, it is preferred that the weight average molecular weight of the polymer material is within the range of approximately 3,000 ~ approximately 25,000, and then even more preferably, it is within the range of approximately 4,000 ~ approximately 15,000. In the case when the weight average molecular weight of the polymer material exceeds approximately 25,000, even through heating, the decrease of the adhesive properties is not sufficient, and in the case when the weight average molecular weight of the polymer material is less than 3,000, there is a large amount of residue after the release, and that is why that is not a preferred option.

In the case of the adhesive agent composition material according to the present invention, in a compatible solvent medium, a pressure sensitive adhesive agent and a crystallizable polymer material, are mixed, and it is also a good option if a plasticizer agent, a tackifier, a filler, a crosslinking agent, etc., optional components are also added. The solid phase materials are adjusted to a predetermined viscosity and this is blended until the mixed material becomes homogeneous. After the blending, the air bubbles from the mixed material are eliminated.

As the above described tackifier, it is possible to use specific rosin ester type materials, terpene phenol type materials, petrol resin type materials, high hydroxyl content type rosin ester type materials, hydrogenated rosin ester type materials, etc.

As the crosslinking agents, there are the following materials: tetra methylene diisocyanate, hexa methylene diisocyanate, trimethylol propane toluene diisocyanate 3 adduct material, polyisocyanate, etc., isocyanate type compounds, sorbitol polyglycidyl

ether, polyglycerol polyglycidyl ether, pentaerithritol polyglycidyl ether, diglycerol polyglycidyl ether, glycerol polyglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, resorcin diglycidyl ether, etc., epoxy type compounds, trimethylol propane tri - β - azilidiny propionate, tetramethylol methane - tri - β - azilidiny propionate, tetramethylol methane - tri - β - azilidiny propionate, N, N' - hexa methylene - 1, 6 - bis (1-azilidine carboxy amide), N, N' - toluene - 2, 4- bis (1 - azilidine carboxy amide), N, N' - diphenyl methane - 4, 4'- bis (1 - azilidine carboxy amide), tri methylol propane - tri - β - (2- methyl azilidine) propionate, etc., azilidine type compounds, and hexa methoxy methylol melamine, etc., melamine type compounds, etc. These materials can be used individually and it is a good option, and it is also a good option if they are used as a combination of two or more types. The contained amount of the crosslinking agent relative to 100 weight parts of the base polymer is preferred to be within the range of 0.1 ~ 5 weight parts, and more preferably, it is within the range of 0.1 ~ 3 weight parts.

In order to apply the temperature active adhesive agent composition material onto the substrate material film, usually, a knife coater, a roll coater, a calender coater, a comma coater etc., are widely used. Also, depending on the coating thickness or the material viscosity, it is possible to use gravure coater, rod coater, etc. Also, it is possible that the adhesive agent composition material is transferred re-release sheet and coated the same way as in the case of the transfer printing method. The composition material, in the state as it is or also made into an emulsion or latex by using an appropriate solvent agent, is coated. By doing that the adhesive agent layer is obtained from the adhesive agent composition material.

Regarding the adhesive agent layer, from the point of view of preventing the soiling etc., that occurs at the time of storage or at the time of the circulation etc., it is preferred that until the time when it is adhered onto the parts there is adhesion protection accomplished through a separator. As the separator, paper, polypropylene film, polyester film etc., plastic films, metal foil, etc., flexible thin sheet materials, etc., are formed and depending on the requirements, they are surface treated by using a release agent, and release properties are imparted.

After that, an explanation will be provided using as example of the parts the manufacturing method of ceramic laminated layer condensers.

First, using a doctor blade thinly spreads the ceramic powder slurry and the ceramic raw sheet is formed, and then electrodes are applied onto the surface of the above raw sheet. After that, a number of these raw sheets are layer laminated as one body and the raw sheet layer laminated body, is formed. After that, the layer-laminated body is heated, and through the adhesive tape according to the present invention it is fixed on a supporting stand. Because of the fact that the temperature at this time is a relatively low temperature (for example, approximately 20°C ~ approximately 40°C), the laminated layer body is well adhered onto the adhesive agent layer of the adhesive tape.

After that, the laminated layer body is pressure adhered and cut. Here, there is no separation of the waaku from the adhesive agent layer and there is no transfer onto the

uncut raw sheet. By doing that a number of ceramic layer laminated body chips was formed, and after that the obtained waaku are separated from the adhesive tape and then they are transferred onto the temporary sintering process and the main sintering process. At this time, as it has been described here above by heating the adhesive tape to or above a certain predetermined temperature, the waaku can be easily separated from the adhesive tape. After that, the waaku are sintered and the external part electrodes on the edges of the waaku are formed and the chip type laminated layer body ceramic condensers, are obtained.

As the method for heating the adhesive tape, there are the heating methods for heating the tape or the material supporting the above tape (stand), for example the following methods.

It is possible to list the method where it is placed on a hot plate, where hot air is blown (for example, hot air blower or dryer), placing into an oven, blowing vapors, heating by high frequency, using a lamp (infra red, near infra red rays), etc.

In more details, the method is preferred whereby at a temperature that is below the melting point of the used polymer material, the raw sheet used for ceramic electronic part is adhered onto the surface of the adhesive tape, and it is cut and after that at a temperature that is at or above the melting point the chips are removed from the surface of the adhesive tape.

Also, it is preferred that at a temperature that is at or above the melting point of the crystallizable side chain polymer material the release strength becomes approximately 10 % or more lower. In other words, it is preferred that the above described adhesive agent composition material has an adhesive strength relative to stainless steel plate at the time when it is heated to approximately 350C or higher, that is approximately 10% or less of the adhesive strength relative to a stainless steel plate at a temperature of 230C, or it is approximately no more than 10 g/26 mm or less.

Moreover, although the above described was an explanation regarding laminated layer ceramic condensers used as the parts, the present invention is not limited to that, and it can be appropriately used as the adhesive tape for temporary fixing of parts that is advantageously used in the cutting processing of ceramic electronic raw sheets into a number of chips, like IC boards, ferrites, sensor elements, varistors, etc. fine ceramic parts.

(Practical Examples)

Here below, the present invention will be described in further details by using a practical implementation example. Moreover, here below the term “parts” has the meaning of “weight parts”.

A. Polymer Preparation

(Synthesis Example 1)

45 parts of docosyl acrylate, 50 parts of methyl acrylate, 5 parts of acrylic acid, 2.5 parts of dodecyl mercaptane and 1 part of Trigonox 23-C70 (manufactured by Kayaku Akzo Company) are dissolved in 200 parts of toluene, and this is stirred at a temperature of 70°C for a period of 4 hours, and these monomers are polymerized.

The weight average molecular weight of the obtained polymer material was approximately 18,000, and the melting point was 53°C.

(Synthesis Example 2)

45 parts of docosyl acrylate, 50 parts of methyl acrylate, 5 parts of acrylic acid, 5 parts of dodecyl mercaptane and 1 part of Trigonox 23-C70 (manufactured by Kayaku Akzo Company) are dissolved in 200 parts of toluene, and this is stirred at a temperature of 70°C for a period of 4 hours, and these monomers are polymerized.

The weight average molecular weight of the obtained polymer material was approximately 10,000, and the melting point was 50°C.

(Synthesis Example 3)

45 parts of docosyl acrylate, 50 parts of methyl acrylate, 5 parts of acrylic acid, 10 parts of dodecyl mercaptane and 1 part of Trigonox 23-C70 (manufactured by Kayaku Akzo Company) are dissolved in 200 parts of toluene, and this is stirred at a temperature of 70°C for a period of 4 hours, and these monomers are polymerized.

The weight average molecular weight of the obtained polymer material was approximately 5,000, and the melting point was 47°C.

(Synthesis Example 4)

45 parts of docosyl acrylate, 50 parts of methyl acrylate, 5 parts of acrylic acid, 1.5 parts of dodecyl mercaptane and 1 part of Trigonox 23-C70 (manufactured by Kayaku Akzo Company) are dissolved in 200 parts of toluene, and this is stirred at a temperature of 70°C for a period of 4 hours, and these monomers are polymerized.

The weight average molecular weight of the obtained polymer material was approximately 30,000, and the melting point was 54°C.

(Synthesis Example 5)

45 parts of docosyl acrylate, 50 parts of methyl acrylate, 5 parts of acrylic acid, 7.5 parts of propyl mercaptane and 1 part of Trigonox 23-C70 (manufactured by Kayaku Akzo Company) are dissolved in 200 parts of toluene, and this is stirred at a temperature of 70°C for a period of 4 hours, and these monomers are polymerized.

The weight average molecular weight of the obtained polymer material was approximately 2,500, and the melting point was 47°C.

(Synthesis Example 6)

95 parts of suta (could be a spelling error and be “buta” – translator’s note) allyl acrylate, 5 parts of acrylic acid, 5 parts of dodecyl mercaptane and 1 part of Kaya ester HP-70 (manufactured by Kayaku Akzo Company) were mixed and this was stirred at a temperature of 80°C for a period of 5 hours and these monomers were polymerized. The weight average molecular weight of the obtained polymer material was approximately 8,000, and the melting point was 50°C.

(Synthesis Example 7)

92 parts of ethyl hexyl acrylate, 8 parts of 2-hydroxy ethyl acrylate and 0.3 part of Trigonox 23-C70 (manufactured by Kayaku Akzo Company) were mixed in 150 parts of ethyl acetate/heptane (70/30) and this was stirred at a temperature of 55°C for a period of 3 hours and after that the temperature was increased to 80°C and 0.5 parts of Kaya ester HP-70 were added and the stirring was continued for 2 hours, and these monomers were polymerized. The weight average molecular weight of the obtained polymer material was approximately 600,000, and the melting point was 50°C.

B. Manufacturing of the temporary adhesive tape for the ceramic electronic parts

(Practical Example 1)

In the polymer solutions obtained according to the above described Synthesis Example 1 and Synthesis Example 2, as a crosslinking agent, 1.0 part of Coronate L45 (manufactured by Nippon Polyurethane Company) was added relative to 100 parts of the polymer material, and on the corona treated surface of an approximately 100 micron thick polyethylene terephthalate (PET) film, these were coated by using a roll coater, and a temporary adhesive tape with an adhered die release sheet containing an acrylic type adhesive agent layer (thickness of approximately 30 microns), was obtained.

By using the obtained temporary adhesion tape the described below evaluation was conducted.

(1) Release strength

The 180 degree release strength of the adhesive tape relative to SUS was measured according to the JIS C2107. The measurement temperatures were 23°C and 60°C, correspondingly.

(2) Residue after the removal

The residue after the removal was checked by using a clear variable infrared spectrophotometer, and as a result it was confirmed that it was mainly the crystallizable side chain polymer material, and because of that the waaku soiling properties were evaluated by the magnitude of the transparency. The measurement method was according to the described here below.

Measurement Device manufactured by Shimazu Manufacturing FT-IR-8200 PC
Measurement method and conditions

- I) Preparation of the sample specimen used for the IR measurement
 - (i) By using a glass plate as the material subject to the adhesion, under a temperature of 23°C, the adhesive tape is pressure adhered by passing back and forth 4 times a rubber roller (45 mm wide, load of 2 kg).
 - (ii) After the adhesion it is left to stand for 20 minutes.
 - (iii) The glass plate is placed on a hot plate that has been heated in advance to a temperature of 60°C and then it is left to stand for a period of 20 minutes.
 - (iv) The adhesive tape is removed, and this is used as the IR measurement sample specimen.
- II) IR measurement
 - (i) The sample specimen is set and the transmittance of the glass plate is measured.
 - (ii) According to the measurement results, it is confirmed that the residue after the separation is mainly the crystallizable side chain polymer material.
 - (iii) The transmittance of the ν (CH₂) at 2920 cm⁻¹, which is caused by the polymerizable side chain polymer material, is evaluated.

Moreover, the residue obtained in the case of the Reference Example 3 was taken as 100, and the other residues were correspondingly relatively evaluated.

(Practical Example 2)

Instead of the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 1, the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 2 was used and everything else was done the same way as described according to the Practical Example 1, and the temporary adhesion tape, was obtained.

The release strength and the residue after the removal of the obtained temporary adhesion tape were evaluated the same way as described according to the procedures in the Practical Example 1.

(Practical Example 3)

Instead of the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 1, the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 3 was used and everything else was done the same way as described according to the Practical Example 1, and the temporary adhesion tape, was obtained.

The release strength and the residue after the removal were evaluated the same way as described according to the procedures in the Practical Example 1.

(Reference Example 1)

Instead of the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 1, the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 4 was used and everything else was done the same way as described according to the Practical Example 1, and the temporary adhesion tape, was obtained.

The release strength and the residue after the removal were evaluated the same way as described according to the procedures in the Practical Example 1.

(Reference Example 2)

Instead of the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 1, the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 5 was used and everything else was done the same way as described according to the Practical Example 1, and the temporary adhesion tape, was obtained.

The release strength and the residue after the removal were evaluated the same way as described according to the procedures in the Practical Example 1.

(Reference Example 3)

Instead of the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 1, the polymer solution obtained according to the Synthesis Example 6 was used and relative to 100 parts of the polymer material, as a crosslinking agent, 0.3 parts of Coronate L45 (manufactured by Nippon Polyurethane Company) was added and this material was coated on the corona discharge surface treated side of a PET film with a thickness of approximately 100 microns, and the temporary adhesion tape with an adhered release sheet, was obtained.

The release strength and the residue after the removal were evaluated the same way as described according to the procedures in the Practical Example 1.

These results are shown according to the presented in Table 1.

Table 1:

1. Practical Examples, 2. Reference Examples, 3. polymer composition, 4. polymer molecular weight, 5. release strength (g/25 mm), 6. strength decrease ratio, 7. residue after the removal, 8. polymer composition.

In the case of the Reference Example 1 the strength decrease ratio due to the temperature is small because of the low temperature sensitivity properties. Also, in the case of the Reference Examples 2 and 3, soiling of the surfaces of the waaku, was observed. Relative to that, in the case of the Practical Examples 1 ~ 3, while the initial adhesive strength (23°C), was high, after the heating (60°C), the release properties and the soiling properties, were excellent.

Industrial Application Field

It is possible to suggest an adhesive tape for temporary adhesion of parts where until the cutting technological process of the raw sheet, there is sufficient adhesive force so that there is no dispersing of chips and no damage, and after that, at the time when the waaku are removed, it is possible to decrease the adhesive strength to the degree where there is no occurrence of interlayer destruction, and also, there is no residue remaining.

Scope of the Claims

1. An adhesive tape for temporary fixing of parts, which is provided with an adhesive agent layer on one side or on both sides of a substrate material film, where,

the adhesive agent layer is formed from an adhesive agent composition material that contains a pressure-sensitive adhesive agent and a polymer having crystallizable side chains. The polymer with crystallizable side chains is obtained

from a monomer mixture comprising approximately 40 weight % ~ approximately 70 weight % of alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate in which each alkyl radical has from 1 to 6 carbon atoms, approximately 2 weight % ~ approximately 10 weight % of carboxy radical containing ethylenic unsaturated monomer, and approximately 20 weight % ~ approximately 50 weight % of alkyl ester acrylate and/or alkyl ester methacrylate where the alkyl radical has at least 16 carbons or more, and also the weight average molecular weight of the above polymer is approximately 3,000 ~ approximately 25,000.

2. An adhesive tape for temporary fixing of parts according to the above Claim Paragraph 1 where the above described adhesive agent composition material is such that the crystallizable side chain polymer material is contained in the range of approximately 1 weight % ~ approximately 30 weight %, relative to the above adhesive agent composition material.
3. An adhesive tape for temporary fixing of parts according to the above Claim Paragraph 1 where the above described adhesive agent composition material has such properties that it is easily removed from the parts at approximately 35°C or higher.
4. An adhesive tape for temporary fixing of parts according to the above Claim Paragraph 1 where the above described polymer with crystallizable side chains has a melting point that is within a narrow range from approximately 35°C.
5. An adhesive tape for temporary fixing of parts according to the above Claim Paragraph 1 where the above described adhesive agent composition material has an adhesive strength relative to stainless steel plate at the time when it is heated to approximately 35°C or higher, that is approximately 10% or less of the adhesive strength relative to a stainless steel plate at a temperature of 23°C.

Patent Assignee: Nitta Corporation

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000 年 12 月 21 日 (21.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/77114 A1

- (51) 国際特許分類: C09J 7/02, 133/06 (MATSUMOTO, Akihiro) [JP/JP]; 〒639-1085 奈良県大和郡山市池沢町172 ニッタ株式会社 奈良工場内 Nara (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03814
- (22) 国際出願日: 2000 年 6 月 12 日 (12.06.2000) (74) 代理人: 山本秀策 (YAMAMOTO, Shusaku); 〒540-6015 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号 クリスタルタワー15階 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- (30) 優先権データ: 特願平11/169013 1999 年 6 月 15 日 (15.06.1999) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ニッタ株式会社 (NITTA CORPORATION) [JP/JP]; 〒556-0022 大阪府大阪市浪速区桜川四丁目4番26号 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長井清高 (NAGAI, Kiyotaka) [JP/JP]. 笠崎敏明 (KASAZAKI, Toshiaki) [JP/JP]. 井上栄治 (INOUE, Eiji) [JP/JP]. 松本明彦
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE TAPE FOR PROVISIONALLY FIXING PART

WO 00/77114 A1 (54) 発明の名称: 部品の仮止め粘着テープ

(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive tape for provisionally fixing parts which comprises a base film and a pressure-sensitive adhesive layer formed on one or both sides of the film. The pressure-sensitive adhesive layer is made of an adhesive composition comprising a pressure-sensitive adhesive and a polymer having crystallizable side chains. The polymer is obtained from a monomer mixture comprising about 40 to 70 wt.% alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate in which each alkyl has 1 to 6 carbon atoms, about 2 to 10 wt.% carboxylated ethylenic monomer, and about 20 to 50 wt.% alkyl acrylate and/or alkyl methacrylate in which each alkyl has 16 or more carbon atoms, and has a weight-average molecular weight of about 3,000 to 25,000. The pressure-sensitive adhesive tape has satisfactory tackiness to parts at low temperatures. Consequently, at low temperatures, a part can be provisionally fixed to the pressure-sensitive adhesive tape and be proceeded (e.g., cut) or transferred in this state. The part can be easily separated from the pressure-sensitive adhesive tape by heating the tape to a given temperature or above.

[続葉有]



(57) 要約:

基材フィルムの片面もしくは両面に粘着剤層が設けられた部品の仮止め粘着テープである。粘着剤層が、感圧性接着剤と側鎖結晶化可能ポリマーを含有する接着剤組成物から形成され、側鎖結晶化可能ポリマーが、アルキル基の炭素数が1～6のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約40重量％～約70重量％と、カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体約2重量％～約10重量％と、アルキル基の炭素数が16以上のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約20重量％～約50重量％と、を含有するモノマー混合物から得られ、該ポリマーの重量平均分子量が約3,000～約25,000である。粘着テープは低温では部品に対する良好な粘着性を有しているので、低温において、粘着テープ上に部品を固着して、加工（例えば、裁断）あるいは搬送することができる。そして、部品を粘着テープ上から剥離するときには粘着テープを所定温度以上に加熱することにより、部品を粘着テープから容易に剥離することができる。

明 細 書

部品の仮止め粘着テープ

5 技術分野

本発明は、電子部品、半導体ウエハ、液晶等の分野に利用される仮止め粘着テープに関し、特に、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクター、抵抗器、フェライト、センサー素子、サーミスタ、バリスタ、圧電セラミック等のセラミック電子部品の切断加工に利用される仮止め粘着テープに関する。

10

背景技術

例えば、積層セラミックコンデンサは次の工程を経て製造されている。

セラミック粉末のスラリーをドクターブレードで薄く延ばしてセラミックの生シートを形成し、該生シートの表面に複数の電極を印刷した後、複数のこれらの
15 生シートを積層一体化して生シートの積層体を形成する。次に、該積層体を仮熱圧着した後、ダイサーもしくはギロチン刃等の切断具を用いて積層体を縦横に切断して複数のセラミック積層体のチップを形成し、そして、このチップ（ワークともいう）を焼成し、得られたチップの端面に外部電極を形成する。

上記積層体を一体化する工程および積層体を裁断して生チップを形成する工程
20 では、粘着テープを用いて生シートをシート固定用の台座上に仮固定し、切断した後、ワークを台座表面の粘着テープから剥離させる必要がある。その剥離の際に、ワークと粘着テープとの粘着力を低減させる必要があるが、粘着力を十分に低減できない場合には、次のような問題が生じる。

（１）積層体そのものは未焼成体であるため、積層間の接着が十分ではない。そのため、チップを粘着テープ表面から剥離する際に、粘着テープの粘着力が強すぎると積層体に層間剥離を引き起こす。
25

（２）層間剥離を引き起こさない場合でも、粘着剤層がチップ底面に汚染物として付着し、次の工程にチップを送った場合、ブロッキングを起こしたり、汚染物の残渣も焼成されることにより有機物の焼成によりボイドやクラックの原因とな

る。

以上のことにより、製品の信頼性や歩留まりに悪影響を及ぼす。

そこで、従来では、例えば特公平6-79812号公報に開示されているように、熱発泡タイプの粘着剤層を有する粘着テープが使用されている。この粘着テープの粘着剤層には発泡剤が混入されており、積層体を切断した後加熱することによって、該発泡剤の作用でワークとの接触面積を小さくし、ワークが粘着テープ表面から容易に離型できるようにしている。

ところが、この粘着テープは発泡温度が高いため、粘着テープを加熱する際に積層体中のバインダーが蒸発してワークを汚染したり、仮焼成前にバインダーが蒸発するので積層体が所定硬度にならないという欠点があり、また発泡むらのため粘着力が低下しない場合があり、ワークを粘着テープから剥離できないという不具合があった。

発明の開示

15 本発明の部品の仮止め粘着テープは、基材フィルムの片面もしくは両面に粘着剤層が設けられた部品の仮止め粘着テープにおいて、該粘着剤層が、感圧性接着剤と側鎖結晶化可能ポリマーを含有する接着剤組成物から形成され、該側鎖結晶化可能ポリマーが、アルキル基の炭素数が1～6のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約40重量%～約70重量%と、カル

20 ボキシ基含有エチレン性不飽和単量体約2重量%～約10重量%と、アルキル基の炭素数が16以上（好ましくは18～30）のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約20重量%～約50重量%と、を含有するモノマー混合物から得られ、該ポリマーの重量平均分子量が約3,000～約25,000である。

25 基材フィルムの両面に粘着剤層を設ける場合、第2の粘着剤層を形成する感圧接着剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。

天然ゴム接着剤；合成ゴム接着剤；スチレン／ブタジエンラテックスベース接着剤；ブロック共重合体型の熱可塑性ゴム；ブチルゴム；ポリイソブチレン；アクリル接着剤；ビニルエーテルの共重合体接着剤組成物。

一つの実施態様では、前記接着剤組成物が、該接着剤組成物に対して側鎖結晶化可能ポリマーを約 1 重量%～約 30 重量%含有する。

一つの実施態様では、前記接着剤組成物が約 35℃以上では部品より容易に剥離する性質を有する。

- 5 一つの実施態様では、前記側鎖結晶化可能ポリマーが、約 35℃より狭い温度範囲にわたって起こる融点を有する。

一つの実施態様では、前記接着剤組成物が、約 35℃以上に加温した時のステンレス鋼板に対する接着強度が、23℃でのステンレス鋼板に対する接着強度の約 10%以下、もしくは約 10 g/25 mm以下である。

- 10 粘着テープは低温では部品に対する良好な粘着性を有しているので、低温において、粘着テープ上に部品を固着して、加工（例えば、裁断）あるいは搬送することができる。そして、部品を粘着テープ上から剥離するときには粘着テープを所定温度以上に加熱することにより、部品を粘着テープから容易に剥離することができる。

- 15 すなわち、粘着テープを構成する接着剤組成物の粘着性が温度に対して非常に敏感であり、任意に設定した温度から温度を若干変化させるとポリマーが結晶と非結晶との間を可逆的に変化することで、部品に対する粘着性が大きく変化する。

- 従って、例えば、セラミック電子部品用粘着テープとして使用する場合に、セラミック電子部品用生シートを粘着テープに粘着して裁断加工した後に、該テープを加温してそのセラミック電子部品用生シートに対する粘着性を大きく低下させることで、チップ（セラミック電子部品）をテープから容易に剥離することができる。
- 20

- 特に、本発明においては、部品を粘着テープから剥離した後の部品に付着する残渣が少ないので、積層セラミックコンデンサ、積層セラミックインダクター、抵抗器、フェライト、センサー素子、サーミスタ、バリスタ、圧電セラミック等のセラミック電子部品を製造する工程において使用する粘着テープとして適している。
- 25

本発明によれば、仮止め粘着テープの温度を変えるだけで部品に対する粘着性を調整することができるので、例えば、セラミック電子部品用シートの仮止め時

では接着力を大きくし、ワークの取り出し時においては加熱するだけで容易に剥離することができ、またワークの汚染がないのでセラミック電子部品の信頼性を高めることができる。

5 発明を実施するための最良の形態
(基材フィルム)

本発明の仮止め粘着テープに使用される基材フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、エチレンポリプロピレン
10 ン共重合体、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂フィルムの単層体またはこれらの複層体からなる厚さが約5 μm ～約500 μm のシートなどがあげられる。基材フィルムの表面に粘着剤層に対する密着性を向上させるため、コロナ放電処理、プラズマ処理、プラスト処理、ケミカルエッチング処理、プライマー処理等を施してもよい。

15 この基材フィルムの少なくとも片面に、以下に説明する接着剤組成物から構成される粘着剤層が積層される。

該接着剤組成物は、約35℃より狭い温度範囲にわたって起こる融点を持つ側鎖結晶化可能ポリマーと、感圧性接着剤とを含有し得る。この接着剤組成物は、温度T1で部品（例えば、セラミック電子部品）その他の被着体に対して良好な
20 粘着性を示し、その温度T1より約15℃以上高い温度T2に加温することにより該部品その他の被着体に対する粘着性が大きく低下する性質を有するものである。

(感圧性接着剤)

上記接着剤組成物に含有される感圧性接着剤としては、例えば、以下のものが挙げられる。

25 天然ゴム接着剤；スチレン／ブタジエンラテックスベース接着剤；ABAブロック共重合体型の熱可塑性ゴム（Aは熱可塑性ポリスチレン末端ブロックを示し、Bはポリイソブレン、ポリブタジエンまたはポリ（エチレン／ブチレン）などのゴム中間ブロックを示す）；ブチルゴム；ポリイソブチレン；ポリアクリレート、および酢酸ビニル／アクリルエステル共重合体のようなアクリル接着剤；ポリビ

ニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、およびポリビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテルの共重合体。

- 特に、アクリル系感圧性接着剤を使用することにより、ポリマーとの相互作用をもつため、所定温度ではポリマーが良好に分散して粘着性を発揮すると共に、
- 5 所定温度以上の加熱によりポリマーが剥離性を良好に発揮する。好ましいアクリル系感圧性接着剤は、エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等からなるものであり、例えば、2-エチルヘキシルアクリレート80～95重量部と2-ヒドロキシエチルアクリレート5～20重量部との共重合体が挙げられる。

10 (側鎖結晶化可能ポリマー)

接着剤組成物に含有される側鎖結晶化可能ポリマーは、約35℃より狭い温度範囲にわたって起こる融点を持つものが好ましく使用される。

- 本明細書で使用される「融点」という用語は、ある平衡プロセスにより、最初
- 15 は秩序ある配列に整合されていたポリマーの特定の部分が無秩序状態となる温度を意味する。

- 一つの実施態様では、好ましくは、ポリマーの融点は約30℃から約100℃の範囲、さらに好ましくは約35℃から約65℃の範囲である。溶融は急速に、すなわち約35℃より小さい、好ましくは約10℃より小さい比較的狭い温度範囲において起こることが好適である。ポリマーが急速に結晶化することは好適
- 20 ある。この点に関しては、シーディング剤すなわち結晶化触媒を該ポリマーに混入し得る。

使用後は使用温度よりほんの僅か高い温度に加熱することにより部品面から容易に剥離され得る。加熱温度は、通常約40℃～約100℃であり、好ましくは約40℃～約70℃、さらに好ましくは約50℃～約70℃である。

- 25 接着剤組成物に含有される側鎖結晶化可能ポリマーは、アルキル基の炭素数が1～6のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約40重量%～約70重量%と、カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体約2重量%～約10重量%と、アルキル基の炭素数が16以上のアクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約20重量%～約50重量%

と、を含有するモノマー混合物から得られる。

上記炭素数 16 以上の直鎖アルキル基を側鎖とするアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステル（以下、（メタ）アクリレートともいう）としては、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ドコシル（メタ）アクリレート、トリアコンタ（メタ）アクリレート等の炭素数 16 ～ 30 の直鎖アルキル基を有する（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。

以下に、炭素数 16 ～ 30 の直鎖アルキル基を有するモノマーによって得られる側鎖結晶化可能ポリマーの融点を示す。

	使用したモノマー	融点 (°C)
10	C 16 アクリレート	3 6
	C 16 メタクリレート	2 6
	C 18 アクリレート	4 9
	C 18 メタクリレート	3 9
	C 20 アクリレート	6 0
15	C 20 メタクリレート	5 0
	C 22 アクリレート	7 1
	C 22 メタクリレート	6 2
	C 30 アクリレート	7 6
	C 30 メタクリレート	6 8
20	また、上記炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を有する（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ターシャールブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート等があげられる。	
25	カルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などが用いられるが、このうち特に好適なものはアクリル酸である。	

該側鎖結晶化可能ポリマーに含まれる構成成分としてのアルキル基の炭素数が 1 ～ 6 の（メタ）アクリレートは約 40 重量%～約 70 重量%含有され、カルボ

キシ基含有エチレン性不飽和単量体は約2重量%～約10重量%含有され、アルキル基の炭素数が16以上の（メタ）アクリレートは約20重量%～約50重量%含有される。

好ましくは、該側鎖結晶化可能ポリマーに含まれる構成成分としてのアルキル基の炭素数が1～6の（メタ）アクリレートは約45重量%～約60重量%含有され、カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体は約3重量%～約7重量%含有され、アルキル基の炭素数が18～30の（メタ）アクリレートは約35重量%～約50重量%含有される。

接着剤組成物中の結晶化可能ポリマーの量は約1重量%から約30重量%の範囲が好ましく、さらに好ましくは約5重量%から約20重量%である。特に、約5重量%～約15重量%が好ましい。上記ポリマーの含有割合が接着剤組成物中で1重量%未満の場合および30重量%を超える場合には、ポリマーによる上記効果が見られない。

側鎖結晶化可能ポリマーに含まれる構成成分としてのアルキル基の炭素数が1～6の（メタ）アクリレートの含有量が25重量%未満の場合には、被着体（部品）に付着する残渣が多く、逆に70重量%より多い場合には、感温性が低下する傾向にある。

また、使用する結晶化可能ポリマーの特有の分子量は、本発明で使用する接着剤組成物が、温度変動性粘着および／または接着結合強さをどのように示すかを決定する重要な因子である。すなわち、低分子量の結晶化可能ポリマーは、加熱により結合強さを失う。例えば、室温（23℃）での接着強度（剥離強度）に対する、60℃に加熱したときの接着強度の低下率は、90%以上となる（詳しい接着力の試験条件は後述する）。

従って、ポリマーの重量平均分子量は約3,000～約25,000が好ましく、さらに好ましくは約4,000～約15,000である。ポリマーの重量平均分子量が約25,000を超える場合には、加熱によっても粘着性の低下が不十分であり、ポリマーの重量平均分子量が約3,000未満の場合には、剥離後の残渣が多いので好ましくない。

本発明の接着剤組成物は相溶性溶媒中で感圧性接着剤と結晶化可能ポリマーを

混合し、可塑剤、タッキファイヤー、フィラー、架橋剤等のような任意の成分を添加しても良い。固体含有物を所望の粘度に調節し、混合物を均質になるまでブレンドする。ブレンド後、混合物から気泡を除去する。

上記タッキファイヤーとしては、特殊ロジンエステル系、テルペンフェノール系、石油樹脂系、高水酸基価ロジンエステル系、水素添加ロジンエステル系等があげられる。

上記架橋剤としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパンのトルエンジイソシアネート3付加物、ポリイソシアネート等のイソシアネート系化合物、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、レソルシンジグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物、トリメチロールプロパントリ-β-アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタントリ-β-アジリジニルプロピオネート、N, N'-ヘキサメチレン-1, 6-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-トルエン-2, 4-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、N, N'-ジフェニルメタン-4, 4'-ビス(1-アジリジンカルボキシアミド)、トリメチロールプロパントリ-β-(2-メチルアジリジン)プロピオネート等のアジリジン系化合物、及びヘキサメトキシメチロールメラミン等のメラミン系化合物等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。架橋剤の含有量は、ベースポリマー100重量部に対し、0.1~5重量部が好ましく、より好ましくは0.1~3重量部である。

温度活性接着剤組成物を基材フィルムに設けるには、一般的にはナイフコーター、ロールコーター、カレンダーコーター、コンマコーターなどが多く用いられる。また、塗工厚みや材料の粘度によっては、グラビアコーター、ロッドコーターにより行うことができる。また、粘着剤組成物は、転写印刷の場合と同様の方法でリリースシートからの転写により塗布され得る。組成物はそのままで、または適切な溶剤により、またはエマルジョンもしくはラテックスとして塗布され得

る。このようにして接着剤組成物から粘着剤層が形成される。

粘着剤層は、保管時や流通時等における汚染防止等の観点から部品に接着するまでの間、セパレータにより接着保護することが好ましい。セパレータとしては、紙、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム等のプラスチックフィルム、
5 金属箔などからなる柔軟な薄葉体で形成され、必要に応じ剥離剤で表面処理して易剥離性が付与される。

次に、部品の一例としてセラミック積層コンデンサの製造方法を説明する。

まず、セラミック粉末のスラリーをドクターブレードで薄く延ばしてセラミックの生シートを形成し、該生シートの表面に電極を印刷する。次に、複数のこれ
10 らの生シートを積層一体化して生シートの積層体を形成する。次に、積層体を加熱して本発明の粘着テープを介して台座上に固定する。この際の温度は、比較的低い温度（例えば、約20℃～約40℃）であるので、積層体は粘着テープの粘着剤層に良好に粘着する。

次に、積層体を圧着及び切断する。ここで、ワークが粘着剤層から剥離もしくは
15 は未切断生シート上へ乗り移ることがない。このようにして複数のセラミック積層体のチップを形成した後、得られたワークを粘着テープから取り出した後、仮焼成工程、本焼成工程へ送る。その際、粘着テープは上記したように所定温度以上に加熱することにより容易に粘着テープ上よりワークを剥離することができる。その後、ワークを焼成し、ワークの端面に外部電極を形成してチップ形積層セラ
20 ミックコンデンサが得られる。

粘着テープの加温方法としては、テープあるいは該テープの保持部材（台座）を例えば以下の方法で加温する方法があげられる。

ホットプレート上に乗せる、温風を吹き付ける（例えば、温風機やドライヤー）、オープン中に入れる、蒸気を吹き付ける、高周波を当てて加熱する、ラン
25 プ（赤外線、遠赤外線）を当てる等がある。

具体的には、使用するポリマーの融点未満の温度で、粘着テープ表面にセラミック電子部品用生シートを貼り付け、切断後はポリマーの融点以上の温度でチップを粘着テープ表面から剥離するのが好ましい。

また、側鎖結晶性ポリマーの融点以上の温度で剥離強度が約10%以下となる

ようにするのが好ましい。つまり、前記接着剤組成物が、約 35℃ 以上に加温した時のステンレス鋼板に対する接着力が、約 23℃ でのステンレス鋼板上の接着強度の約 10% 以下もしくは約 10 g/25 mm 以下が好ましい。

5 なお、上記では部品として積層セラミックコンデンサについて説明したがこれに限定されるものではなく、本発明は、例えば、IC 基板、フェライト、センサー素子、バリスタ等のファインセラミック部品の製造において、セラミック電子部品用生シートを複数のチップに切断する工程で使用される仮止め粘着テープに適用できる。

10 (実施例)

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。なお、以下で「部」は重量部を意味する。

A. ポリマーの調製

(合成例 1)

15 ドコシルアクリレート 45 部、メチルアクリレート 50 部、アクリル酸 5 部、ドデシルメルカプタン 2.5 部及びトリゴノックス 23-C70 (化薬アクゾ社製) 1 部を、トルエン 200 部の中に混合し、70℃ で 4 時間攪拌してこれらのモノマーを重合させた。

得られたポリマーの重量平均分子量は約 18,000、融点は 53℃ であった。

20 (合成例 2)

ドコシルアクリレート 45 部、メチルアクリレート 50 部、アクリル酸 5 部、ドデシルメルカプタン 5 部及びトリゴノックス 23-C70 (化薬アクゾ社製) 1 部を、トルエン 200 部の中に混合し、70℃ で 4 時間攪拌してこれらのモノマーを重合させた。

25 得られたポリマーの重量平均分子量は約 10,000、融点は 50℃ であった。
(合成例 3)

ドコシルアクリレート 45 部、メチルアクリレート 50 部、アクリル酸 5 部、ドデシルメルカプタン 10 部及びトリゴノックス 23-C70 (化薬アクゾ社製) 1 部を、トルエン 200 部の中に混合し、70℃ で 4 時間攪拌してこれらの

モノマーを重合させた。

得られたポリマーの重量平均分子量は約 5,000、融点は 47℃であった。

(合成例 4)

- 5 ドコシルアクリレート 45 部、メチルアクリレート 50 部、アクリル酸 5 部、
ドデシルメルカプタン 1.5 部及びトリゴノックス 23-C70 (化薬アクゾ社
製) 1 部を、トルエン 200 部の中に混合し、70℃で 4 時間攪拌してこれらの
モノマーを重合させた。

得られたポリマーの重量平均分子量は約 30,000、融点は 54℃であった。

(合成例 5)

- 10 ドコシルアクリレート 45 部、メチルアクリレート 50 部、アクリル酸 5 部、
プロピルメルカプタン 7.5 部及びトリゴノックス 23-C70 (化薬アクゾ社
製) 1 部を、トルエン 200 部の中に混合し、70℃で 4 時間攪拌してこれらの
モノマーを重合させた。

得られたポリマーの重量平均分子量は約 2,500、融点は 47℃であった。

- 15 (合成例 6)

スタアリルアクリレート 95 部、アクリル酸 5 部、ドデシルメルカプタン 5 部
及びカヤエステル HP-70 (化薬アクゾ社製) 1 部を混合し、80℃で 5 時間
攪拌してこれらのモノマーを重合させた。得られたポリマーの重量平均分子量は
約 8,000、融点は 50℃であった。

- 20 (合成例 7)

- 2-エチルヘキシルアクリレート 92 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート
8 部、及びトリゴノックス 23-C70 (化薬アクゾ社製) 0.3 部を酢酸エチ
ル/ヘプタン (70/30) 150 部の中に混合し、55℃で 3 時間攪拌後、8
0℃に昇温し、カヤエステル HP-70 0.5 部を加え、2 時間攪拌してこれ
25 らのモノマーを重合させた。得られたポリマーの重量平均分子量は約 600、0
00 であった。

B. セラミック電子部品の仮止め粘着テープの作製

(実施例 1)

上記合成例 1 と合成例 7 とで得られたポリマー溶液に、架橋剤としてコロネー

ト L 4 5 (日本ポリウレタン社製) をポリマー 1 0 0 部に対して 1. 0 部添加し、約 1 0 0 μm のポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルムのコロナ処理した面に、ロールコートにて塗布し、アクリル系粘着剤層 (厚み約 3 0 μm) を有する離型シート付き仮止め粘着テープを得た。

- 5 得られた仮止め粘着テープを用いて以下の評価を行った。

(1) 剥離強度

粘着テープの 1 8 0 度剥離強度を J I S C 2107 に準じ対 S U S で測定した。測定温度は、2 3 $^{\circ}\text{C}$ と 6 0 $^{\circ}\text{C}$ でそれぞれ行った。

(2) 剥離後残渣

- 10 剥離後残渣をフーリエ変換赤外分光光度計を用いてチェックした結果、主に側鎖結晶化可能ポリマーであることが確認されたので、ワークへの汚染性については、透過率の大小で評価した。測定方法は以下の通りである。

測定装置 (株) 島津製作所社製 F T - I R - 8 2 0 0 P C

測定方法及び条件

- 15 I) I R 測定用試験片の作製

i) 被着体にガラス板を用いて、2 3 $^{\circ}\text{C}$ 下にて粘着テープをゴムローラー (4 5 mm 幅 荷重 2 K g) を 4 往復させることで圧着貼り付ける。

ii) 貼り付け後 2 0 分静置する。

- 20 iii) ガラス板を予め 6 0 $^{\circ}\text{C}$ に加熱したホットプレート上に置き、さらに 2 0 分静置する。

iv) 粘着テープを剥離させ、I R 測定用試験片とした。

I I) I R の測定

i) 試験片をセットし、ガラス板の透過率を測定する。

- 25 ii) 測定結果より、剥離後の残渣が主に側鎖結晶化可能ポリマーであることを確認する。

iii) 側鎖結晶化可能ポリマーに由来する 2 9 2 0 cm^{-1} の ν (C H₂) の透過率で判断する。

なお、比較例 3 の残渣を 1 0 0 とし、それぞれの残渣量を相対評価した。

(実施例 2)

合成例 1 で得られたポリマー溶液の代わりに、合成例 2 で得られたポリマー溶液を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして仮止め粘着テープを得た。

得られた仮止め粘着テープの剥離強度と剥離後残渣を実施例 1 と同様に評価した。

5 (実施例 3)

合成例 1 で得られたポリマー溶液の代わりに、合成例 3 で得られたポリマー溶液を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして仮止め粘着テープを得た。

得られた仮止め粘着テープの剥離強度と剥離後残渣を実施例 1 と同様に評価した。

10 (比較例 1)

合成例 1 で得られたポリマー溶液の代わりに、合成例 4 で得られたポリマー溶液を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして仮止め粘着テープを得た。

得られた仮止め粘着テープの剥離強度と剥離後残渣を実施例 1 と同様に評価した。

15 (比較例 2)

合成例 1 で得られたポリマー溶液の代わりに、合成例 5 で得られたポリマー溶液を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして仮止め粘着テープを得た。

得られた仮止め粘着テープの剥離強度と剥離後残渣を実施例 1 と同様に評価した。

20 (比較例 3)

合成例 1 で得られたポリマー溶液の代わりに、合成例 6 で得られたポリマー溶液を使用し、ポリマー 100 部に対して架橋剤としてコロネート L 45 (日本ポリウレタン社製) を 0.3 部添加し、このものを約 100 μm の PET フィルムのコロナ処理した面にロールコートにて塗布し、アクリル系粘着剤層 (厚み約 5

25 0 μm) を有する離型シート付き仮止め粘着テープを得た。

得られた仮止め粘着テープの剥離強度と剥離後残渣を実施例 1 と同様に評価した。

それらの結果を表 1 に示す。

表 1

	ポリマー組成	ポリマー 分子量	剥離強度 (g/25mm)			剥離後残渣
			23℃	60℃	強度低下率	
実施例 1	A=45/50/5/2.5	18000	200g	30g	85%	10
実施例 2	A=45/50/5/5	10000	160g	10g	94%	10
実施例 3	A=45/50/5/10	5000	160g	6g	96%	10
比較例 1	A=45/50/5/1.5	30000	170g	70g	59%	10
比較例 2	B=45/50/5/7.5	2500	160g	8g	95%	80
比較例 3	C=95/5/5	8000	180g	8g	96%	100

ポリマー組成

A=C22A/C1A/AA/C12SH

B=C22A/C1A/AA/C3SH

C=C18A/AA/C12SH

- 比較例 1 では感温性が低いために加温により強度の低下率が小さい。また比較例 2 及び 3 ではワーク表面の汚染が見られた。これに対して、実施例 1～3 においては、初期（23℃）の接着力を高めながら加温後（60℃）の剥離性および汚染性共に優れていた。

産業上の利用分野

生シートの切断工程までは、チップの飛散やずれがない十分な粘着力を有し、その後ワークを剥離するときは、層間破壊を引き起こすことがなく、且つ残渣として残らない程度の粘着力低減が可能な、部品の仮止め粘着テープを提供することができる。

請求の範囲

1. 基材フィルムの片面もしくは両面に粘着剤層が設けられた部品の仮止め粘着テープにおいて、
 - 5 該粘着剤層が、感圧性接着剤と側鎖結晶化可能ポリマーを含有する接着剤組成物から形成され、該側鎖結晶化可能ポリマーが、アルキル基の炭素数が1～6の
アクリル酸アルキルエステル及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約40重量%～約70重量%と、カルボキシ基含有エチレン性不飽和単量体約2重量%～約10重量%と、アルキル基の炭素数が16以上のアクリル酸アルキルエステル
10 及び／又はメタクリル酸アルキルエステル約20重量%～約50重量%と、を含有するモノマー混合物から得られ、該ポリマーの重量平均分子量が約3,000～約25,000である仮止め粘着テープ。
 2. 前記接着剤組成物が、側鎖結晶化可能ポリマーを、該接着剤組成物に対して約1重量%～約30重量%含有する請求項1に記載の仮止め粘着テープ。
15
 3. 前記接着剤組成物が約35℃以上では部品より容易に剥離する性質を有する請求項1に記載の仮止め粘着テープ。
 - 20 4. 前記側鎖結晶化可能ポリマーが、約35℃より狭い温度範囲にわたって起こる融点を有する請求項1に記載の仮止め粘着テープ。
 5. 前記接着剤組成物が、約35℃以上に加温した時のステンレス鋼板に対する接着強度が、23℃でのステンレス鋼板に対する接着強度の約10%以下である請求項1に記載の仮止め粘着テープ。
25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03814

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09J7/02, C09J133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09J1/00-C09J201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA(STN), WPI/L(QUESTEL), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 92/13901, A1 (Landec Labs, Inc.), 20 August, 1992 (20.08.00), Claims & JP, 6-510548, A & EP, 571548, A	1-5
X	JP, 9-251272, A (Nitta Ind. Corporation), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims (Family: none)	1-5
X	JP, 9-251273, A (Nitta Ind. Corporation), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims (Family: none)	1-5
Y	JP, 9-251923, A (Nitta Ind. Corporation), 22 September, 1997 (22.09.97), Claims (Family: none)	1-5
Y	JP, 9-208924, A (Nitta Ind. Corporation), 12 August, 1997 (12.08.97), Claims (Family: none)	1-5
Y	WO, 90/13420, A1 (Landec Labs, Inc.)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 September, 2000 (26.09.00)

Date of mailing of the international search report
10 October, 2000 (10.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03814

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	15 November, 1990 (15.11.90), Claims & JP, 4-507425, A & US, 5156911, A JP, 9-249858, A (Nitta Ind. Corporation), 22 September, 2000 (22.09.00), Claims (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/03814

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09J7/02, C09J133/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C09J1/00 - C09J201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926年-2000年
 日本国公開実用新案公報 1971年-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994年-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996年-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), WPI/L (QUESTEL), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 92/13901, A1 (LANDEC LABS, INC.), 20. Aug. 1992 (20. 08. 92), Claims &JP, 6-510548, A &EP, 571548, A1	1-5
X	JP, 9-251272, A (ニッタ株式会社), 22. 9月, 1997 (22. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
X	JP, 9-251273, A (ニッタ株式会社), 22. 9月, 1997 (22. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 09. 00

国際調査報告の発送日

10.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安藤 達也 印

4V 9285

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP. 9-251923, A (ニッタ株式会社), 22. 9月. 1997 (22. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP. 9-208924, A (ニッタ株式会社), 12. 8月. 1997 (12. 08. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
Y	WO. 90/13420, A1 (LANDEC LABS. INC.), 15. Nov. 1990 (15. 11. 90), Claims & JP. 4-507425, A & US. 5156911, A	1-5
Y	JP. 9-249858, A (ニッタ株式会社), 22. 9月. 1997 (22. 09. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5